

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PATENTSCHRIFT

1 204 214

Int. Cl.: C 07 c

Deutsche Kl.: 12 o - 11

Nummer: 1 204 214

AktENZEICHEN: C 32043 IV b/12 o

Anmeldetag: 4. Februar 1964

Ansagetag: 4. November 1965

Ausgabetag: 2. Juni 1966

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

1

Bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen, wie z. B. von Butan, mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen entstehen Rohsäure-Gemische, die in der Hauptsache Essigsäure und Ameisensäure neben geringen Mengen Propionsäure und anderen Oxydations-
zwischenprodukten, z. B. Isopropenylmethylketon, enthalten. Vor allem das letztgenannte, bei 98 bis 99°C siedende Keton gelangt bei der Destillation der Roh-
säure-Gemische in die nur 3°C höher siedende Ameisensäure und läßt sich daraus nicht entfernen, so daß die anfallende Ameisensäure immer stark ver-
färbt ist und den erforderlichen Reinheitsbedingungen nicht entspricht.

Für die Trennung von Essigsäure-Ameisensäure-Gemischen durch azeotrope Destillation sind verschiedene Verfahren bekannt.

In der deutschen Patentschrift 513 024 werden zur Trennung von Ameisensäure-Essigsäure-Gemischen durch azeotrope Destillation Kohlenwasserstoffe, wie Benzol oder Benzin, oder Chlorkohlenwasserstoffe, wie Trichloräthylen oder Tetrachlorkohlenstoff, verwendet. In der britischen Patentschrift 727 078 werden aliphatische Kohlenwasserstoffe mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere n-Pentan oder n-Hexan, vorgeschlagen. Die vorgeschlagenen Schleppmittel bilden ebenso wie z. B. n-Heptan und Cyclohexan sowohl mit Essigsäure als auch mit Ameisensäure azeotrope Gemische. Für die Gewinnung einer essigsäurefreien Ameisensäure sind bei der Anwendung der genannten Schleppmittel daher sehr hohe Rücklaufverhältnisse anzuwenden.

In der USA.-Patentschrift 3 024 170 wird Chloroform und bei dem in »Chemical Engineering«, Bd. 68 (1961), S. 73, beschriebenen Verfahren 1,2-Dichloräthan verwendet. Diese Schleppmittel bilden nur mit Ameisensäure ein azeotropes Gemisch und sind daher für die Trennung der Rohsäure-Gemische schon vorteilhafter. Diese Verbindungen haben jedoch den Nachteil, daß sie mit Ameisensäure völlig mischbar sind, so daß sie sich nach der Kondensation des Destillates von der Ameisensäure nicht mechanisch trennen lassen. Das homogene Destillat muß daher zuerst mit Wasser versetzt werden, um auf diesem Umweg eine Schichtentrennung und damit das zum Schleppmittelkreislauf notwendige Lösungsmittel zu erhalten.

Statt der nachträglichen Zugabe von Wasser ist es bei diesem Verfahren auch möglich, direkt einige wenige Prozente Wasser enthaltende Säuregemische zur Destillation zu verwenden. Bei der Anwendung dieser Schleppmittel erhält man somit eine verdünnte wäßrige Ameisensäure, deren Konzentration bei Ver-

Verfahren zur Isolierung farbloser Ameisensäure aus essigsäurehaltigen Oxydaten von Paraffinkohlenwasserstoffen oder deren Gemischen mit cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen

Patentiert für:

Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft, Marl

Als Erfinder benannt:

Dr. Karl-Hans Simmrock, Marl;

Dr. Horst Höfermann, Recklinghausen;

Dr. Wolfgang Müller, Marl

2

wendung von Chloroform mit 66 Gewichtsprozent angeben wird.

Diese Verdünnung der Ameisensäure ist sehr nachteilig, da Ameisensäure mit 22 Gewichtsprozent Wasser ein hochsiedendes Azeotrop ($K_p = 107,65^\circ\text{C}$) bildet und somit durch einfache Destillation nicht in handelsübliche, hochkonzentrierte Säure übergeführt werden kann.

Ein weiterer Nachteil der Verwendung von Chloroform ist der, daß der Siedepunkt des Ameisensäure-Chloroform-Azeotrops mit $59,15^\circ\text{C}$ sehr nahe am Siedepunkt des reinen Chloroforms ($61,2^\circ\text{C}$) liegt, so daß man mit sehr hohem Aufwand destillieren muß, um die dem Azeotrop entsprechende Destillatkonzentration zu erreichen. Andernfalls werden größere Mengen Chloroform als notwendig verdampft, was einen unnötig hohen Verbrauch an Heizenergie bedeutet.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Isolierung farbloser Ameisensäure aus essigsauren Oxydaten von Paraffinkohlenwasserstoffen oder deren Gemischen mit cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen durch azeotrope Destillation unter Verwendung eines Chlorkohlenwasserstoffs als Schleppmittel ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Schleppmittel 1-Chlorbutan verwendet.

1-Chlorbutan erfüllt die optimalen Bedingungen für eine azeotrope Destillation:

Die auszukreisende Ameisensäure bildet mit dem Schleppmittel ein Azeotrop hoher Ameisensäurekonzentration (25 Gewichtsprozent Ameisensäure) (A b b. 2). Dieses Azeotrop siedet bei $69,4^\circ\text{C}$, damit genügend weit unterhalb der Essigsäure, und kann so

mit geringem Rücklauf von der Essigsäure getrennt werden (A b b. 2).

1-Chlorbutan bildet mit der Essigsäure kein siedepunktniedrigendes Azeotrop; nur auf diese Weise kommt die Siedepunktniedrigung durch die Azeotropbildung mit der Ameisensäure voll zur Geltung (A b b. 1).

Der Siedepunkt des 1-Chlorbutan liegt merklich tiefer als der Siedepunkt der Essigsäure und gewährt somit ohne großen Destillationsaufwand einen schleppmittelfreien Sumpfablauf der Essigsäure, falls 1-Chlorbutan im Überschuß zur azeotropen Menge verwendet wird (A b b. 1).

Die azeotrope Mischung siedet einige Grade unterhalb (69,4°C) des Siedepunktes des 1-Chlorbutan (78,5°C), so daß der andernfalls beachtliche Destillationsaufwand zur vollen Ausnutzung der Schleppwirkung entfällt.

Das Schleppmittel hat mit der auszuschleppenden Ameisensäure nach der Kondensation eine Mischungslücke, so daß das Schleppmittel ohne Aufarbeitung im Kreislauf geführt werden kann.

(A b b. 3 zeigt die Mischungslücke in dem binären System Ameisensäure/1-Chlorbutan als Funktion der Temperatur).

Das Schleppmittel besitzt keine funktionellen Gruppen, die sich mit Carbonsäuren umsetzen oder deren Umsetzung durch Carbonsäuren oder darin enthaltenen Stoffen begünstigt wird.

Die bei der Destillation verwendeten Rohsäure-Gemische, wie sie beispielsweise bei der Butanoxydation anfallen, enthalten 60 bis 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise 65 bis 90 Gewichtsprozent Essigsäure. Die Ameisensäurekonzentration kann beliebig hoch sein, beträgt jedoch im allgemeinen 2 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 20 Gewichtsprozent. Weiterhin sind darin enthalten, 0,5 bis 4,0 Gewichtsprozent Propionsäure, 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent Buttersäure und 0 bis 5 Gewichtsprozent andere Oxydationszwischenprodukte, z. B. 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gewichtsprozent des besonders störenden Isopropenylmethylketons.

Es können jedoch auch Gemische verwendet werden, die praktisch nur Ameisensäure enthalten, wie sie beispielsweise bei der schleppmittelfreien Destillation anfallen. Eine solche Ameisensäure enthält beispielsweise etwa 0,2 Gewichtsprozent Essigsäure, 0,15 Gewichtsprozent Wasser und 0,6 Gewichtsprozent Isopropenylmethylketon.

Die eingesetzten Rohsäuregemische sollen in Anwesenheit von Isopropenylmethylketon möglichst wasserfrei sein, da dieses mit Wasserdampf flüchtig ist und ein bei 82°C siedendes Azeotrop mit Wasser bildet.

Die Rohsäure-Gemische werden kontinuierlich oder diskontinuierlich in einer Kolonne A destilliert (vgl. A b b. 4). Das 1-Chlorbutan wird im Verhältnis von mindestens 1 : 3, bezogen auf die Ameisensäure, dem Rohsäure-Gemisch, das durch Leitung 1 eintritt, zugesetzt oder dem Kolonnenkopf zugeführt. Da das Schleppmittel im Kreislauf geführt wird, ist es im allgemeinen nicht notwendig, weitere Mengen zuzuführen. Gegebenenfalls ist lediglich eine Ergänzung der geringfügigen Schleppmittelverluste erforderlich.

Das über einen Dephlegmator, Rücklaufteiler oder eine ähnliche Vorrichtung am Kopf der Kolonne durch Leitung 2 abdestillierende Ameisensäure-Chlorbutan-Azeotrop wird nach der Kondensation in einem

Trenngefäß gesammelt; dort trennt sich das Gemisch ohne den bei anderen Schleppmitteln üblichen Wasserezusatz in eine untere ameisen-säurereiche und eine obere chlorbutanreiche Schicht. Erstere wird durch Leitung 4 einer weiteren Trennsäule B zugeführt. Dieses rohe Ameisensäuregemisch ist vor allem frei von Isopropenylmethylketon und setzt sich im allgemeinen aus etwa 90 Gewichtsprozent Ameisensäure und 10 Gewichtsprozent 1-Chlorbutan zusammen.

Das über Kopf der zweiten Trennsäule B durch Leitung 5 abgehende 1-Chlorbutan wird im Kreislauf dem Trenngefäß hinter der ersten Kolonne wieder zugeführt. Ebenso leitet man die im Trenngefäß abgeschiedene chlorbutanreiche Schicht der ersten Kolonne A durch Leitung 8 wieder zu. Diese Schicht setzt sich im allgemeinen aus 10 Gewichtsprozent Ameisensäure und 90 Gewichtsprozent 1-Chlorbutan zusammen.

Die aus dem Sumpf der zweiten Kolonne B durch Leitung 6 abgezogene Ameisensäure enthält kein Isopropenylmethylketon mehr. Man erhält eine vollkommen farblose Ameisensäure, die den Reinheitsanforderungen entspricht, wie sie beispielsweise vom deutschen Arzneibuch gefordert werden. Aus dem Sumpf der ersten Kolonne A zieht man durch Leitung 3 neben der Essigsäure die höhersiedenden Fettsäuren, wie Propionsäure und Buttersäure und vor allem das Isopropenylmethylketon, das dort den weiteren Reinigungsgang der Essigsäure nicht mehr stört, ab. Bei einer anschließenden Destillation zur Gewinnung reiner Essigsäure lassen sich diese Bestandteile leicht abtrennen.

Das Verfahren erlaubt die Trennung von Ameisensäure und Essigsäure auch in Gegenwart solcher Stoffe, die schon in geringer Konzentration die Qualität der Ameisensäure herabsetzen, insbesondere verbleibt überraschenderweise das besonders schädliche Isopropenylmethylketon im Sumpf der Kolonne A, obwohl es leichter flüchtig ist als Ameisensäure.

Das Verfahren wird am Beispiel einer Aufarbeitung eines Produktes der Butanoxydation beschrieben, läßt sich jedoch auch auf Rohsäure-Gemische anwenden, wie sie bei der Oxydation von Gemischen aus aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzinfractionen, anfallen.

Beispiel 1

100 kg eines rohen Ameisensäure-Essigsäure-Gemisches, wie es bei der Oxydation von Butan anfällt und das etwa 80 Gewichtsprozent Essigsäure, 15,5 Gewichtsprozent Ameisensäure, 2,9 Gewichtsprozent Propionsäure sowie kleinere Mengen weiterer Stoffe, wie Buttersäure und 0,5 Gewichtsprozent Methylisopropenylketon, enthält, wird stündlich mit 1-Chlorbutan über eine Kolonne A, mit 70 praktischen Böden kontinuierlich azeotrop destilliert. Das bei 70°C in einer stündlichen Menge von 105,1 kg übergehende Destillat, das etwa 25 Gewichtsprozent Ameisensäure enthält, trennt sich in zwei Schichten. Die untere ameisen-säurereiche Schicht, die etwa 89 Gewichtsprozent Ameisensäure enthält, wird einer weiteren Kolonne B zugeführt. Die obere chlorbutanreiche Schicht, die etwa 12 Gewichtsprozent Ameisensäure enthält, wird in einer stündlichen Menge, von etwa 89,6 kg in den Kolonnenkopf zurückgeführt. Bei dieser Arbeitsweise werden bei einem Rücklauf-Verhältnis von 1 : 3 über Kolonne A stündlich 84,5 kg eines Sumpfproduktes mit nur 0,17 Gewichtsprozent

Ameisensäure gewonnen. Das Kopfprodukt der Kolonne A enthält, bezogen auf Ameisensäure, nur 0,64 Gewichtsprozent Essigsäure. Das in der Ameisensäure besonders unerwünschte Isopropenylmethylketon verbleibt quantitativ im Sumpf der Kolonne A. Bei der Destillation der ameisen-säurereichen Phase in der Kolonne B wird leicht testgerechte Ameisensäure in einer stündlichen Menge von 15,5 kg erhalten. Durch Anwendung eines höheren Rücklaufverhältnisses, z. B. 1:5, gelingt es leicht, den Gehalt an Essigsäure im Destillat der Kolonne B unter 0,2 Gewichtsprozent zu senken, während der Gehalt an Ameisensäure im Sumpf sich nicht erhöht.

Beispiel 2

Eine durch Butanoxydation erhaltene, in Abwesenheit von 1-Chlorbutan mehrfach destillierte Ameisensäure, die stark braun gefärbt ist, enthält neben 0,2 Gewichtsprozent Essigsäure und 0,15 Gewichtsprozent Wasser noch 0,6 Gewichtsprozent Methylisopropenylketon. Die nach wiederholter Destillation zunächst farblose Ameisensäure verfärbt sich am Tageslicht innerhalb weniger Stunden und im UV-Licht innerhalb weniger Minuten durch das stets vorhandene Methylisopropenylketon. Die gleiche Ameisensäure wird mit der 3,5fachen Menge (geringer Überschuß) an 1-Chlor-

butan versetzt und in der gleichen Säule destilliert. Nach der Abtrennung des 1-Chlorbutans wird eine gegen Sonnenlicht und UV-Strahlung vollkommen stabile, wasserhelle Ameisensäure erhalten; das Isopropenylmethylketon verbleibt zusammen mit der Essigsäure als dunkler Rückstand im Sumpf der Kolonne.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Isolierung farbloser Ameisensäure aus essigsäurehaltigen Oxydaten von Paraffinkohlenwasserstoffen oder deren Gemischen mit cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen durch azeotrope Destillation unter Verwendung eines Chlorkohlenwasserstoffes als Schleppmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man als Schleppmittel 1-Chlorbutan verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das über Kopf der Kolonne destillierte azeotrope Gemisch aus Ameisensäure und 1-Chlorbutan nach seiner Kondensation mechanisch voneinander trennt, die untere ameisen-säurereiche Schicht in einer zweiten Kolonne destilliert und die chlorbutanreiche obere Schicht wieder in die erste Trennsäule zurückführt.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

Abb. 1

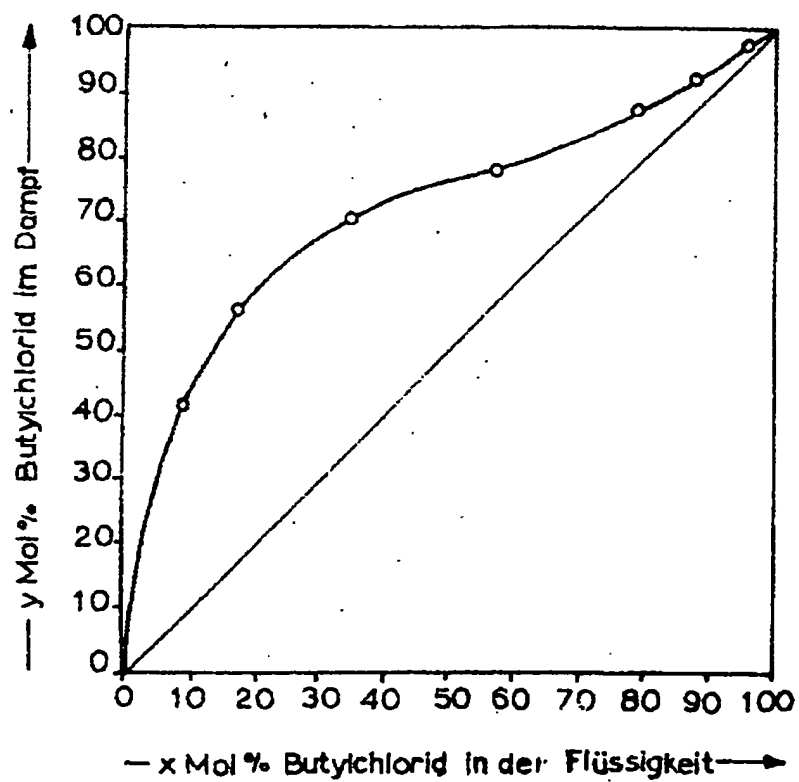
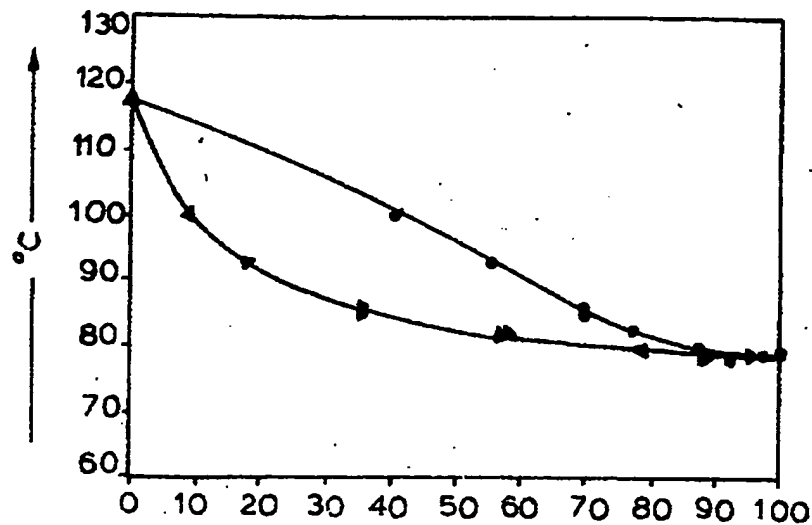
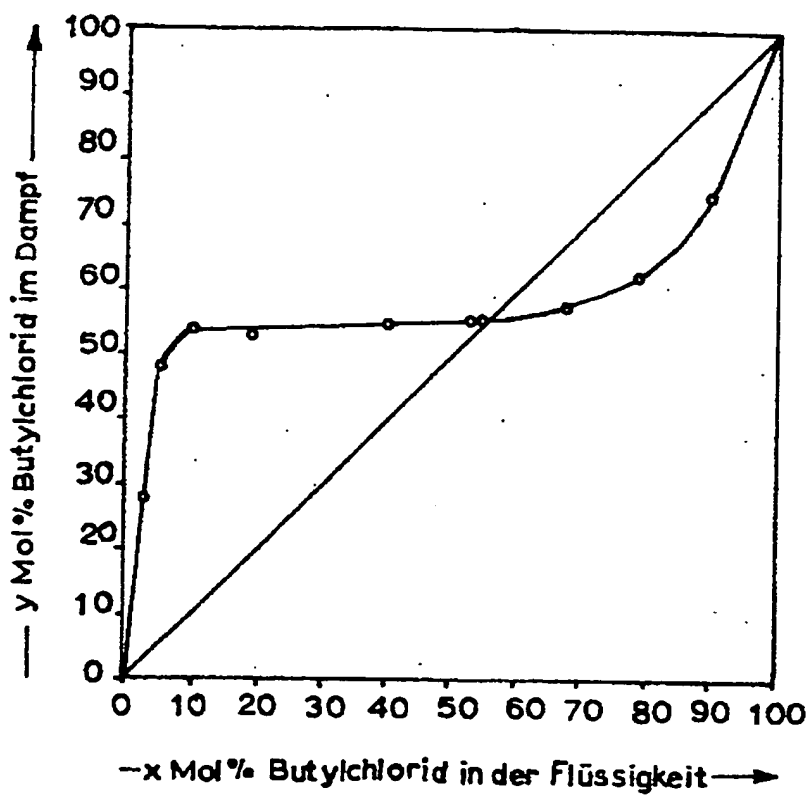
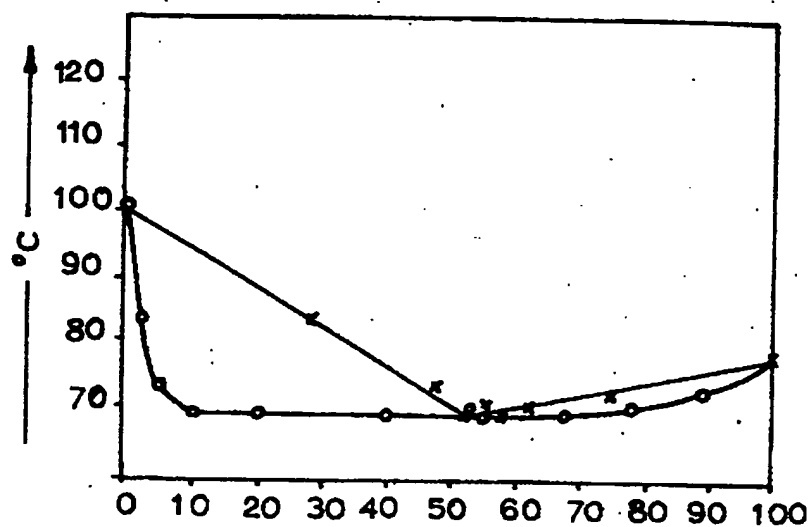


Abb. 2



Nummer: 1 204 214
Int. Cl.: C07 c
Deutsche Kl.: 12 o - 11
Angelegttag: 4. November 1965

Abb. 3

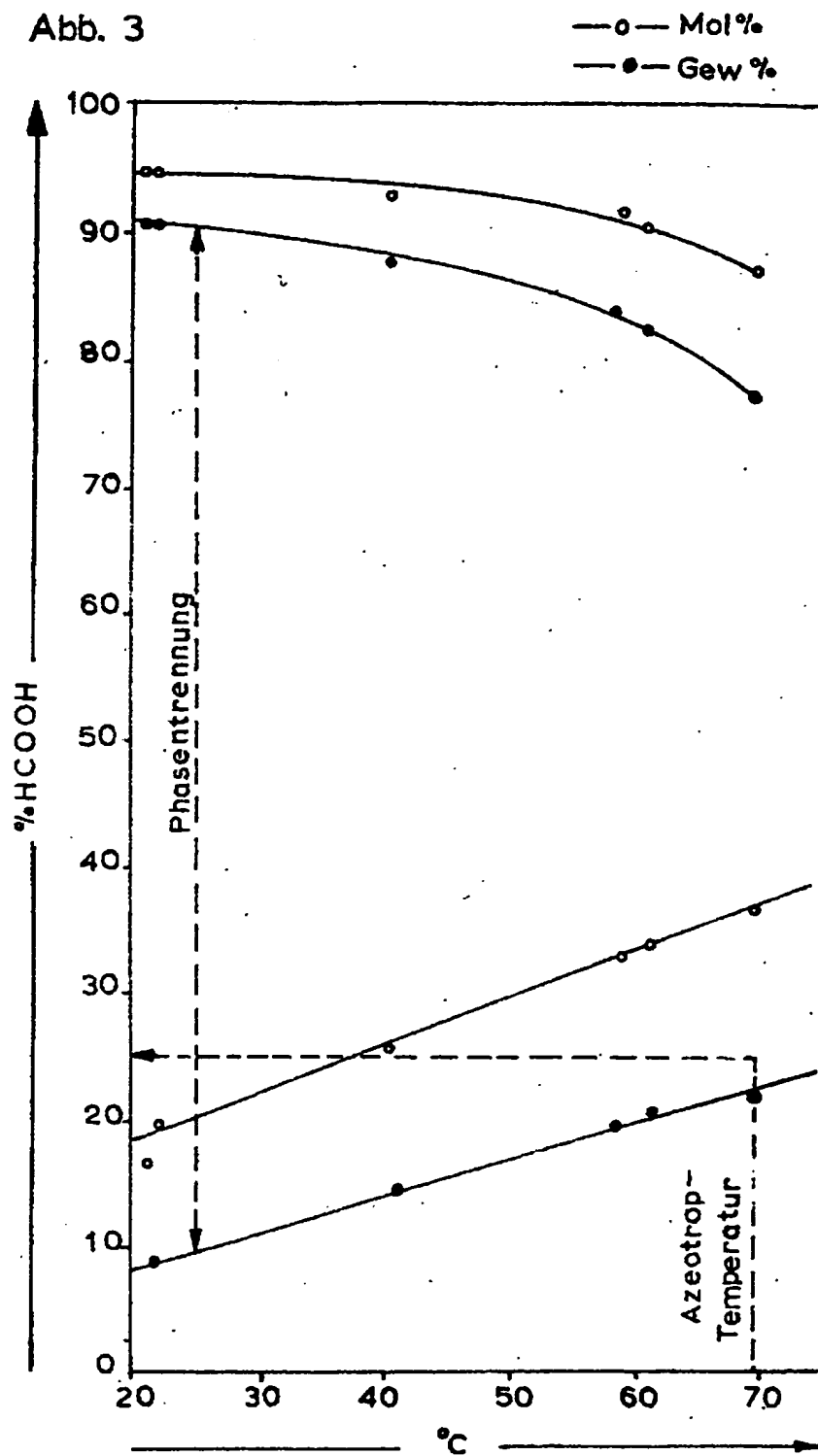
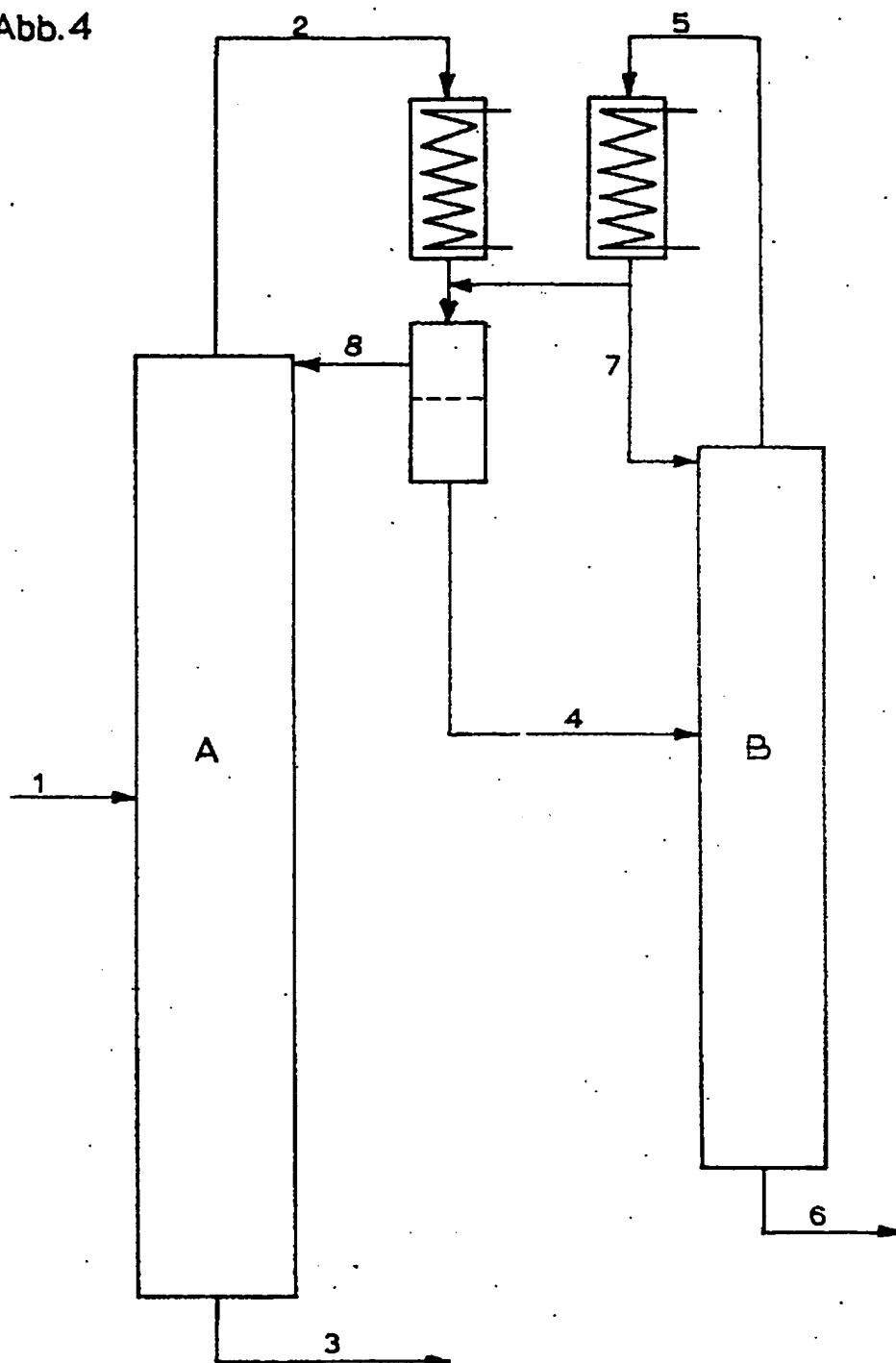


Abb. 4



THIS PAGE BLANK (USPTO)